

See English Equivalent US 4,559,369

AEROSOL COMPOSITION BASED ON SILICONE FOAM AND WATER

Publication number: JP61108640

Publication date: 1986-05-27

Inventor: SERIINU MARI BAUMAN; CHI RONGU RII; JIEEMUSU
ARAN RABE

Applicant: DOW CORNING

Classification:

- **International:** C08J9/04; C08J9/00; C08J9/12; C08J9/30; H01B1/22;
C08J9/00; H01B1/22; (IPC1-7): C08J9/12

- **European:** C08J9/00N; C08J9/30; H01B1/22

Application number: JP19850238556 19851024

Priority number(s): US19840665223 19841026

Also published as:



EP0183367 (A2)

US4559369 (A1)

EP0183367 (A3)

EP0183367 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP61108640

Abstract of corresponding document: **US4559369**

A composition useful in producing an open-cell, elastomeric silicone foam combines a silicone oil-in-water emulsion, which forms an elastomer upon removal of the water, with an aerosol propellant. When the composition is discharged to atmospheric pressure, a froth is formed. Removing water from the froth yields an open-cell foam. The froth is stabilized by surfactants, thickeners, or froth stabilizers selected from fibers or lauryl alcohol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-108640

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 J 9/12

識別記号

CFH

庁内整理番号

8517-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 シリコンフォームの水を基材としたエアゾール組成物

⑯ 特 願 昭60-238556

⑰ 出 願 昭60(1985)10月24日

優先権主張 ⑱ 1984年10月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 665223

㉑ 発 明 者 セリーヌ マリー バ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド, ミッドランド,
ウマン エヌ.サギナウ 4512

㉒ 発 明 者 チ・ロング リー アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド, ブルックフィール
ルド 1813

㉓ 発 明 者 ジェームス アラン アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド, グレンデール
ラベ 1210

㉔ 出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)
ーポレーション

㉕ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンフォームの水を基材としたエアゾール組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 室温で乾燥すると硬化してエラストマーフィルムになる水性の水中油形エマルションであつて、シリコンポリマー、界面活性剤、水および任意には充填剤、硬化剤、増粘剤またはそれらの混合物を含有し、固形物含量が35から80重量%である100重量部のシリコンエマルションと、
- (B) 0から2重量部のラウリルアルコールと
- (C) 直径が1から10ミクロンで、長さが30ミクロンから10ミリメートルで、長さ/直径の比率が10/1以上である繊維0から10重量部と、
- (D) 窒素、亜酸化窒素、イソブタン、プロパン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタンおよびそれらの混合物から成る群から

選択された十分な量のエアゾールの噴射剤との混合物から成る過圧下の組成物であつて、25℃で常圧に放出すると該組成物が泡になり、水を除去するとこの泡が連通気泡のエラストマーフォームを生成することを特徴とする、組成物。

- (2) 繊維が直径が5ミクロン以下であり且つ平均長が8ミリメートル以下であるガラス繊維である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (3) 繊維が電気伝導性である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (4) 電気伝導性繊維がニッケルをコーティングした黒鉛である、特許請求の範囲第3項記載の組成物。
- (5) (B)が0.2から1.5重量部であり、(C)が2から5重量部の直径が5ミクロン以下で且つ平均長が5ミリメートル以下であるガラス繊維である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (6) (A) 室温で乾燥すると硬化してエラストマーフィルムになる水性の水中油形エマルションであ

つて、シリコンポリマー、界面活性剤、水および任意には充填剤、硬化剤、増粘剤またはそれらの混合物を含有し、固形物含量が35から80重量%である100重量部のシリコンエマルジョンと、

(B) 0から2重量部のラウリルアルコールと

(C) 直径が1から10ミクロンで、長さが30ミクロンから10ミリメートルで、長さ/直径の比率が10/1以上である繊維0から10重量部とから成る組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、過圧下で容器に詰められ、常圧に放出されて乾燥されると連通気泡フォームになる、室温で硬化する水を基材としたエラストマーシリコンエマルジョンと、泡安定剤と、エアゾール噴射剤との組成物に関する。

ベントソン (Bengtson) は、1974年8月20日付で発行された米国特許第3,830,760号明細書において、空気に触れて硬化するポリマーまたはポリマー前駆体とポリマー可溶性の不活

性エマルジョンの安定な泡を機械的に生成させ、次いでこの安定な泡をマイクロ波エネルギーに暴露して水を除去することから成るシリコンエラストマーフォームの簡易化された製造法を記載している。ジョンソン (Johnson) は、1983年7月5日発行の米国特許第4,391,921号明細書において、シリコンエマルジョンを凍結し、凍結品を融解し、水が除去されるまで乾燥することによる連通気泡スポンジの製造法を開示している。

ハーゲン (Hagen) 等は、1980年9月18日発行のドイツ特許出願公開第2,909,443号明細書において、室温で硬化するシリコンフォームの製造法を開示している。1成分のシリコン材料を低沸点溶媒と混合して、加圧パッケージ中のバッグの中に入れる。表面圧がバッグに作用して、混合物を弁を通して押し出してフォームを形成する。

サットレッジャー (Sattlegger) 等は、1980年10月21日発行の米国特許第4,229,548

号明細書において、シリコンエラストマー生成物を提供するのに好適な水性シリコンエラストマーフォームの製造法を開示している。彼は、安定な泡を機械的に生成させた後、水を除去して硬化したエラストマーフォームを形成させている。彼は、オープン中に置くかまたは風乾による乾燥を記載している。リー (Lee) 等は、1983年7月5日付で発行の米国特許第4,391,765号明細書において、界面活性剤と増粘剤を添加しながら水

性な発泡剤との混合物を加圧下で成形することから成る発泡性組成物の製造法を開示している。そのポリマーの広汎なリストには、シリコンがある。その実施例では、ポリウレタンを混合した後エアゾール容器に移すようにしたものを示している。容器から成分を小出しすると、泡を生じ、これは次いで空気に暴露されて硬化し、独立気泡フォームを生成する。

サンズ (Sands) は、譲受人に譲渡された1982年6月25日出願の特許出願第391,899号明細書において、水を除去することによりエラストマー生成物を提供するのに好適な水性シリコンエラストマーフォームの製造法を開示している。彼は、安定な泡を機械的に生成させた後、水を除去して硬化したエラストマーフォームを形成させている。彼は、オープン中に置くかまたは風乾による乾燥を記載している。リー (Lee) 等は、1983年7月5日付で発行の米国特許第4,391,765号明細書において、界面活性剤と増粘剤を添加しながら水

号明細書において、フォームの製造法を記載している。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンおよび珪素を含有する架橋剤を、二容器パックの内側容器の中に入れる。混合物はガスを含んでいてもよい。内側の屈曲自在な容器を、次に内側と外側の容器の間の空間を加圧することによって、加圧状態にした。弁を開くと、内容物は均一な独立気泡フォームを形成し、これは次いで硬化する。

本発明の組成物は、エアゾール容器から放出すると、連通気泡のエラストマーフォームを生成する。シリコン水中油形エマルジョン (任意にはラウリルアルコールまたは繊維) から成り、水を除去するとエラストマーを形成する本発明の組成物は、密閉容器中で発泡剤と混合される。内容物を空けると、泡が形成する。泡から水を除去すると、連通気泡を有するエラストマーフォームを生成する。

本発明の一つの目的は、エアゾール容器に貯蔵することが出来、エアゾール容器から放出させる

と、泡を形成し、水を除去すると連通気泡のエラストマーシリコンフォームへ転換する組成物を製造することである。

本発明のもう一つの目的は、繊維によつて安定化されている泡を生成させるためエアゾール法を用いて、連通気泡エラストマーフォームを生成させるのに好適な組成物を製造することである。電気伝導性繊維を用いることによつて、電気伝導性フォームを製造することができる。

本発明のもう一つの目的は、ラウリルアルコールによつて安定化されている泡を生成させるためエアゾール法を用いて、小さく均一な連通気泡を有する電気伝導性フォームを生成させるのに好適な組成物を製造することである。

本発明は、(A)室温で乾燥すると硬化してエラストマーフィルムになる水性の水中油形エマルジョンであつて、シリコンポリマー、界面活性剤、水および任意には充填剤、硬化剤、増粘剤またはそれらの混合物を含有し、固形物含量が35から80重量%である100重量部のシリコンエマ

のエラストマーを生成するエマルジョンは、本発明において更にエアゾール噴射剤または発泡剤とエアゾール容器中で混合して、内容物が空気中に放出されると泡が生成するようにすることによつて改質される。容器中の組成物は、増粘剤、界面活性剤、泡安定剤またはそれらを組合わせたものと混合して、容器から放出されることにより形成される泡が安定である、すなわち水が除去されても泡としてのままだなっているようにする。泡から水を除去すると、連通気泡エラストマーフォームが生じる。本発明の組成物から製造される連通気泡フォームは、気泡の直径に対して気泡間に非常に薄い部分壁を有する破れた気泡から生じる気泡から作られている。気泡間の壁の大部分は破れて、フォームは多孔性、すなわち僅かな加圧下ではガスまたは液体は容易にフォームを通過するようになっている。このフォームは、シリコンエラストマーで典型的に見られる熱安定性および耐候性を有する。

本発明のフォームを形成するエラストマー重合

ルシオンと、(B)0から2重量部のラウリルアルコールと、(C)直径が1から10ミクロンで、長さが30ミクロンから10ミリメートルで、長さ/直径の比率が10/1以上である繊維0から10重量部と、(D)窒素、亜酸化窒素、イソブタン、プロパン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタンおよびそれらの混合物から成る群から選択された十分な量のエアゾールの噴射剤との混合物から成る過圧下の組成物であつて、25℃で常圧に放出すると該組成物が泡になり、水を除去するとこの泡が連通気泡のエラストマーフォームを生成する組成物に関する。

水中油形エマルジョンを使用するシリコンエラストマーの製造法は、開発されている。水中油形エマルジョンは、陰イオンの安定化されたポリジオルガノシロキサン分散粒子と水の連続相とから成っている。基本的なポリジオルガノシロキサンエマルジョンを更に加工して、それから水を除去することによりエラストマーを形成するようにする数種類の方法が開発されている。これら

体は、(A)の水中油形エマルジョンから生じる。エマルジョン(A)は、安定であつて、混合物が例えば1年の有効保存寿命を有するようにしなければならない。エマルジョン(A)は、室温で水を除去することによりエラストマーに転換させることができるものでなければならない。エマルジョンは、本発明で使用するには、35から80重量%の固形物含量を有するものであることを要する。固形物含量は、2gのエマルジョン試料を空気循環炉中で150℃で1時間加熱した後、その中に残存する不揮発性物質の重量百分率である。試料は、直径が60mmで深さが15mmのアルミニウム箔製皿の中にある。35%の固形物含量は、乾燥により泡が過剰収縮し且つ固形物含量の低いエマルジョンで安定な泡を生成させることはますます困難になるので、使用することができる下限と考えられる。固形物含量の上限は、水中油形エマルジョンの用件によつて決定される。存在する水の量が少ないと、エマルジョンが保存時に増粘したりおよび/またはゲル化したりする傾向があるの

で、エマルジョンを維持するには約20重量部の水が必要である。

要求される特性を有し、(A)として使用することができるようにした多くの異なる型のエラストマーシリコーンエマルジョンがある。ジョンソン (Johnson) 等に1980年9月9日に発行された米国特許第4,221,688号明細書に記載のように、陰イオンの安定化されたヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンとコロイド状シリカの分散相と水の連続相とを有し、 μ が9から11.5であるシリコーンエマルジョンは、(A)として本発明に使用される好ましいエマルジョンである。米国特許第4,221,688号明細書には、このエマルジョンとその製造法が記載されている。ヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンは、エマルジョンから水を除去した後得られる生成物に弾性特性を付与するものである。それらは、少なくとも5,000の、好ましくは200,000から700,000の範囲の重量平均分子量を有するべきである。ヒドロキシル化され

ロキサンとそれらの製造法を示している。

本発明の(A)として有用なもう一つのエマルジョンは、サーム (Saam) に1981年1月13日に発行された米国特許第4,244,849号明細書に記載されており、エマルジョンとそのエマルジョンの製造法を開示している。このエマルジョンは、水の連続相とヒドロキシル末端封鎖ポリオルガノシロキサンと連続水相中に存在するアルカリ金属珪酸塩とのグラフトコポリマーである陰イオンの安定化された分散シリコーン相とから成る。このエマルジョンは、8.5から12の範囲内の μ を有する。この態様に有用なヒドロキシル末端封鎖ポリオルガノシロキサンは、上述のものと同じである。好適なアルカリ金属珪酸塩は、水溶性珪酸塩、好ましくは水溶液として用いられるものである。珪酸ナトリウムの量は、好ましくは各ポリオルガノシロキサン100重量部に対し0.3から30重量部である。エマルジョンの製造の際には、有機錫塩を添加して、ヒドロキシル末端封鎖ポリオルガノシロキサンとアルカリ金

たポリオルガノシロキサンの有機基は、基当たり7個以下の炭素原子を含む1価の炭化水素基および基当たり7個以下の炭素原子を含む2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であることができる。ヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンは、好ましくは少なくとも500のメチル基を含有し、ポリジメチルシロキサンが好ましい。ヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンは、好ましくは1分子当たり2個の珪素に結合したヒドロキシルを含有するものである。

最も好ましいヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンは、重合法とエマルジョン状のヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンを示すフィンズレイ (Findley) 等による米国特許第3,294,725号明細書に記載の陰イオン乳化重合法によつて製造されるものである。ヒドロキシル化されたポリオルガノシロキサンを製造するもう一つの方法は、ヘイド (Hyde) 等によつて米国特許第2,891,920号明細書に記載されており、ヒドロキシル化されたポリオルガノシ

ル珪酸塩との反応を触媒する。ジオルガノスズジカルボキシラートは、好ましい有機錫塩であり、ポリオルガノシロキサン各100重量部に対し0.1から2重量部が用いられる。好ましいジオルガノスズジカルボキシラートは、ジオクチルスズジラウラートである。

本発明の(A)として有用なもう一つのエマルジョンは、ウィリング (Willing) に1981年2月3日発行の米国特許第4,248,751号明細書に記載されており、このエマルジョンとその製造法が開示されている。本発明に使用するためには、エマルジョンはコロイドシリカを添加されている。このエマルジョンは、5ビニル末端封鎖ポリオルガノシロキサンと、6珪素に結合した水素原子を有する有機珪素化合物を水と界面活性剤を用いて乳化してエマルジョンを形成させ、白金触媒を加え、エマルジョンを加熱して架橋したシリコーンエラストマーの分散相を形成させた後、コロイドシリカを添加することから成る方法によつて製造されるエマルジョンである。ビニル末端封鎖ポ

リオルガノシロキサン5は、好ましくは末端がトリオルガノシロキシ基であり、1分子当たり2個のビニル基を有し且つ珪素原子に結合した1個以上のビニル基を有する珪素原子を持たないポリジオルガノシロキサンである。残りの有機基は、好ましくは6個以下の炭素原子を有し、好ましくはメチル、エチル、フェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピル基から成る群から選択される有機基であり、基の少なくとも50%はメチル基である。ポリジオルガノシロキサンは、25℃で0.1から100 Pasの粘度を有するものである。

本実施態様では、有機珪素化合物6は、珪素に結合した水素原子を含むものである。この化合物は、架橋剤として有用な珪素に結合した水素原子を含み且つ少なくとも2.1の6の分子当たり平均して少なくとも2.1の珪素に結合した水素原子を供する化合物または化合物の組合わせであることができる。かかる化合物は、ポルマンチーフ (Polmantheer) 等に1972年10月10日に発行され、かかる有機珪素化合物を記載の米国特

0.75から1.50の珪素-結合水素原子が存在するようになる量で添加するのが好ましい。

本発明の部分(A)に有用なもう一つのエマルションは、サーム (Saam) 等に1981年6月16日に発行された米国特許第4,273,634号明細書に記載され、この特許はエマルションおよびコロイドシリカがエマルション中に存在する時本発明に有用なエマルションの製造法を示している。この実施態様のエマルションは、先ずポリジオルガノシロキサンの架橋を促進するのに十分な量のビニル置換シロキサンを含むヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの安定化された分散液であつて、少なくとも5000の重量平均分子量を有するものを形成させることによつて製造されるエマルションから成る。好ましい重量平均分子量は、200,000から700,000の範囲内にある。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの有機基は、基当たり7個以下の炭素原子を含む1個の炭化水素基および基当たり7個以下の炭素原子を含む2-(ペルフルオロアルキル)

許第3,697,473号明細書に記載の通り当業界に知られている。好ましい有機珪素化合物は、(a) 1分子当たり2個の珪素-結合水素原子と、1から12個の炭素原子を有するアルキル基、フェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピル基から成る群から選択される有機基とを含み、珪素原子には1個より多くの水素原子が結合してゐなく且つ1分子当たり500の珪素原子を有するに過ぎないオルガノシロキサン化合物と、(b) 1分子当たり少なくとも3個の珪素-結合水素原子を含み、有機基はR'に対して上記定義の群から選択され、珪素原子には1個より多くの水素原子が結合してゐなくて且つ1分子当たり75個の珪素原子を有するに過ぎないオルガノシロキサン化合物とから本質的に成る混合物である。この混合物は、珪素-結合水素原子の少なくとも10%は(a)または(b)に由来し、(a)および(b)の組合わせが混合物を100重量%とするようなものである。有機珪素化合物は、ビニル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン5における各ビニル基に対し化合物6に

エチル基であることができる。基の少なくとも50%は、メチル基であり、好ましいポリジオルガノシロキサンはジメチルシロキサン単位およびメチルビニルシロキサン単位を含むコポリマーである。ビニル置換されたシロキサン単位は、限界的ではなく、通常は約0.03から0.06モル%のビニル置換されたシロキサン単位が好ましい。

安定化された分散液を形成させる好ましい方法は、乳化重合により、好ましくは上記引用の米国特許第3,294,725号明細書記載の方法により、ポリジオルガノシロキサンを製造することである。

ビニル置換シロキサン単位を含むヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの分散液を製造した後、分散したポリジオルガノシロキサンの内部にフリーラジカルを形成させることにより架橋作用を行うように処理する。フリーラジカルが、分散液を破壊したりまたは凝固させたりすることなく分散粒子内に生成することができる限り、ポリジオルガノシロキサンを架橋するフリーラジカルを生成する当業界に知られている如何なる方法

も、本発明に用いることができる。通常は、架橋誘発ラジカルは、直接ポリジオルガノシロキサンエネルギー活性化により、または液中中に溶解されたラジカル生成剤のエネルギー活性化により生成させることができる。ポリジオルガノシロキサンをエマルション中で架橋させた後、コロイドシリカをエマルションに、好ましくはコロイドシリカの水性分散液の形状で添加する。コロイドシリカの量は、限定的ではなく、70部以下の量を添加することができ、好ましくは100重量部のポリジオルガノシロキサン当たり約10から25重量部のコロイドシリカである。

本発明の(A)に有用なもう一つのエマルションは、ヒューブナー(Huebner)とサーム(Saam)によつて1984年6月26日に「ポリジオルガノシロキサンラタックス」という名称で出願され、同じ譲受人を有する特許出願第624,545号明細書に記載され、上記出願明細書はエマルションとその製造法を記載している。架橋ポリジオルガノシロキサンの水性エマルションを製造するこの

(A), (B), (C)および(D)の混合物から成る本発明の組成物は、放出して常圧にする時、泡を形成するものでなければならない。泡は、水を除去してもその形状を保持して壊れない構造体と定義される。その形状を保持する泡は、組成物中に特別な界面活性剤、増粘剤、繊維ラウリルアルコールのような泡安定剤またはこれらの泡安定剤を使用することによつて得られる。好ましい界面活性剤には、界面活性スルホン酸およびその塩を開示している米国特許第3,294,725号明細書に記載のように、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンを形成するのに乳化重合に用いられる界面活性スルホン酸の塩のような陰イオン性界面活性剤がある。スルホン酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。スルホン酸としては、脂肪族置換したベンゼンスルホン酸、脂肪族置換したナフタレンスルホン酸、脂肪族スルホン酸、シリルアルキルスルホン酸および脂肪族置換したジフエニルエーテルスルホン酸を挙げることができる。他の陰イオン性乳化剤、例えばアルカ

方法では、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンを3または4個の加水分解可能な基を有する加水分解可能なシランと、式 $R' C_6H_4SO_3H$ (式中、 R' は少なくとも6個の炭素原子を有する1価の脂肪族炭化水素基である)を有する化合物と式 $R' OSO_3OH$ (式中、 R' は上記定義の通りである)を有する化合物とから成る群から選択される界面活性な陰イオン触媒と、水中油形エマルションを形成させるのに十分な水と混合させる。混合物を直ちに均質化した後、約15から30℃の温度で、5以下のpHで、少なくとも5時間重合させて、架橋ポリマーを形成させる。架橋ポリマーエマルションを、次いで中和して7以上のpHにし、1重量部以上のコロイドシリカまたはシルセスキオキサンを添加して補強する。

現在では、室温で水を除去することによりエラストマーに転換することができ、所要な固形物含量を有する安定なシリコン水中油形エマルションは、本発明の方法に使用するのに好適であると考えられる。

リ金属スルホリシナレート、脂肪酸のスルホン化グリセリルエステル、スルホン化された1価のアルコールエステルの塩、オレイルメチルタウリドのナトリウム塩のようなアミノスルホン酸のアミド、アルファ-ナフタレンスルホン酸ナトリウムのようなスルホン化された芳香族炭化水素アルカリ塩、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、およびラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンおよびラウリルエーテル硫酸ナトリウムのような硫酸塩を用いることができる。

泡は、陰イオン性乳化剤の他に非イオン性乳化剤で安定化させることもできる。かかる非イオン性乳化剤には、サポニン、テトラエチレンオキシドのドデシルエーテルのような脂肪酸とエチレンオキシドとの縮合生成物、エチレンオキシドとソルビタントリオレートとの縮合生成物、エチレンオキシドとインドデシルフェノールとの縮合生成物のような側鎖を有するフェノール化合物とエチレンオキシドとの縮合生成物および重合したエ

チレンイミンのようなイミン誘導体を挙げる事ができる。

泡は増粘剤によつて安定化することができ、好適な増粘剤は市販されており、使用されるエマルジョンのpHでエマルジョンの増粘における安定性と有用性により選択される。有用な増粘剤のいくつかには、セルロース誘導体、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートのアルカリ塩、カルボキシレートコポリマーのナトリウムおよびアンモニウム塩およびコロイド状粘土のクラスがある。これらおよび他の増粘剤を使用することができるが、特定の増粘剤はエマルジョンの保存安定性またはエラストマーフォームの生成する特性に悪影響を及ぼさないことを確定するために小規模で試験するほうがよい。

泡を安定化するのに特に有用な方法は、泡安定剤として繊維を使用する方法である。使用される繊維は、水性エマルジョンによつて悪影響を受けない繊維であり、その多くは強アルカリ性である。繊維は、その平均直径が10 μm 以下であり且つ

泡を得るのに要する繊維の量は、繊維と共に用いられる他の泡安定剤と同様に使用されるエマルジョン(A)に依存する。繊維が唯一の泡安定剤である場合には、1から10重量部の範囲の繊維が必要なこともある。好ましい範囲は、100重量部のエマルジョン(A)に対して2から5重量部の繊維である。

繊維は、泡が形成されると気泡の壁を補強するので、泡安定剤として作用すると思われる。泡が乾燥すると補強された気泡壁は壊れない。それで安定化された泡を乾燥することによつてフォームが形成される。繊維はフォーム気泡壁における補強材としても作用して、繊維が存在しない場合よりもフォームを剛く且つ強靱にする。泡安定剤としての繊維を用いて生成させたフォームは、繊維を含有しないフォームよりも引張強さが向上している。

0.1から2重量部の量のラウリルアルコールを泡安定剤として使用すると、特に柔らかく且つ均質で小さな気泡フォームが生成する。ラウリルア

その長さが10 μm 以下、好ましくは直径が5 μm 以下で、長さが8 μm 以下である場合には、エマルジョン(A)中に更に良好に分散される。繊維の直径が小さくなり且つその長さが短くなれば、繊維はそれだけ分散し易くなる。直径が約3 μm で平均長さが約4 μm のガラス繊維が好ましい。有用な繊維の最小直径は約1 μm であり、有用な繊維の最小長さは約20 μm である。繊維はエマルジョンに分散させて、組成物をエアゾール容器から弁を通して分取する際に弁を目詰りさせることなく容器から組成物を分取することができるようにしなければならない。黒鉛繊維およびニッケルでコーティングした黒鉛繊維を用いて、電気伝導性フォームを生成させることができた。ガラスまたは黒鉛繊維のような脆性よりもむしろ延性を有する繊維も用いることができた。ステンレス鋼繊維は、ガラス繊維よりも凝集なしに分散させることは更に困難である。延性繊維は、混合および分散の段階で破壊されるよりも屈曲する。屈曲した繊維は、互いに繋がって凝集して、弁を目詰まりさせ易い。繊維の混合物を用いることもできる。

ルコールは、100部のエマルジョン(A)に対して0.2から1.5重量部の量をエマルジョンに添加するのが好ましい。この添加により、エマルジョンが増粘され、混合物を分取する際に生成した泡を安定化する。ラウリルアルコールは、均一で小さな気泡を生成する能力がある点で独特であり、ラウリルアルコールを含有しないことを除けば同じ処方を用いて生成したフォームが、その気泡の直径が0.10から1.5 μm の間で変動するのに対し、個々の気泡が約0.2から0.3 μm の直径を有することが分かった。ラウリルアルコールは、乾燥してフォームを生成させる時、過度に収縮しない泡を生成する。生成したフォームは、ラウリルアルコールなしで生成したものよりも滑らかな外部表面を有する。フォームは、ラウリルアルコールを用いて製造する時の方がそれを用いないで製造する時のものに比べて柔らかである。ラウリルアルコールを含有して製造された好ましいフォームは、気泡の直径が0.2から0.3 μm であり、直線cm当たり30個以上の気泡を有し、200 g/cm^3 以

下の密度を有する。

フォームは、出来上がったフォームにおける異なる特性を得るのに所望な界面活性剤、増粘剤および泡安定剤の混合物を用いて生成させることができる。例えば、フォームは界面活性剤とラウリルアルコールまたは界面活性剤と電気伝導性繊維あるいはガラス繊維とラウリルアルコールを含むことができる。好ましい組合わせは、0.2から1.5重量部のラウリルアルコールと2から5重量部の直径が5 μ m以下で平均長さが5 μ m以下であるガラス繊維である。泡安定剤として繊維および/またはラウリルアルコールを用いることにより、非常に安定な泡を生成することができる。この泡安定性のために発泡剤は、有用な使用量範囲内で多量を用いることができ、発泡体泡は一層膨張して、泡から水を除去した後に低密度フォームを得ることができる。もし、発泡剤をその有用な使用量範囲内で多量に、泡安定剤として繊維またはラウリルアルコールを含まないエマルジョンに加えると、気泡壁は多量の膨張に抵抗できるほど安定

エアゾールプロペラントは、加圧下では液体またはガスであり、常圧および室温ではガスである物質である。加圧下で液体の有用な物質は、約1メガパスカル(1.034 MPa = 150 psi)が実際の安全な圧上限であるので、それ以下の加圧下で室温で液化することができるものである。本発明に用いるのに好ましいプロペラントには、イソブタンおよびプロパンのような炭化水素およびジクロロジフルオロメタンおよびトリフルオロメタンのようなクロロフルオロカーボンがある。ジフルオロエタン、ジフルオロクロロメタンおよびジメチルエーテルのような残つかのプロペラントはそれだけで噴射剤として用いる時には不十分であることが分かっているので、使用する噴射剤を組成物において使用するエマルジョン(A)および泡安定剤との混和性について試験する方がよい。使用することができるもう一つの型のプロペラントは、窒素、亜酸化窒素、空気、アルゴンおよびヘリウムのようなガスであり、これらは液化せずに容器を加圧するのに用いられる。窒素および亜酸

化窒素は、混合物と容器に対して不活性であるので、好ましい。金属缶を酸化から保護する場合に、空気および酸素を用いることができる。二酸化炭素は、エマルジョン(A)の凝集を起こすので、プロペラントとしては受け入れられない。圧縮ガスは、0.15から1.0メガパスカルの圧を生成させるのに十分な量で用いられる。圧縮ガスは、内容物が放出されるに従って容器中の圧が降下し、それ故発泡の程度が容器の内容物が排出されるに従って変化するもので、好ましいプロペラントではない。好ましいプロペラントは、1から20重量部のプロパン、イソブタンまたはプロパンとイソブタンとの混合物であり、最も好ましい量は1.5から8重量部である。好ましい組成物は、0.2から1.5重量部のラウリルアルコールと1.5から8重量部のこれらの好ましいプロペラントとを組合わせたものを使用する。通常は、プロペラントの添加量を増加すると、より多くの混合物が密封容器から放出されて発泡する。プロペラントの添加量が多過ぎると、混合物は発泡し過ぎ、泡は安定

ではないので、泡は膨張して壊れてしまう。組成物は、過圧下における容器中で、組成物中に存在するエアゾールプロペラント(D)によつて常圧に放出されると、泡に変換する。エアゾールプロペラントは、それが密封容器中にある時は混合物に可溶性のまたは分散性であり、それが密封容器から大気中に放出されるとガスとなる物質である。過圧は、組成物を含むのに十分な常圧以上の圧として定義される。エアゾールプロペラントは、当業界に周知である。それらは、缶中で加圧されており、組成物中に分散され、次いで混合物を大気中に放出する時混合物を膨張させて発泡体にする窒素または亜酸化窒素のようなガスである。それらは、イソブタン、プロパン、ジクロロジフルオロメタンまたはトリクロロフルオロメタンのような物質でもよく、密封容器中で加圧下では液体であり、大気中に放出されると膨張してガスになる。エアゾールプロペラントの混合物を組成物に用いて、混合物を大気中に放出すると、所望な量の発泡体を生成するようにすることもできる。

化窒素は、混合物と容器に対して不活性であるので、好ましい。金属缶を酸化から保護する場合に、空気および酸素を用いることができる。二酸化炭素は、エマルジョン(A)の凝集を起こすので、プロペラントとしては受け入れられない。圧縮ガスは、0.15から1.0メガパスカルの圧を生成させるのに十分な量で用いられる。圧縮ガスは、内容物が放出されるに従って容器中の圧が降下し、それ故発泡の程度が容器の内容物が排出されるに従って変化するもので、好ましいプロペラントではない。好ましいプロペラントは、1から20重量部のプロパン、イソブタンまたはプロパンとイソブタンとの混合物であり、最も好ましい量は1.5から8重量部である。好ましい組成物は、0.2から1.5重量部のラウリルアルコールと1.5から8重量部のこれらの好ましいプロペラントとを組合わせたものを使用する。通常は、プロペラントの添加量を増加すると、より多くの混合物が密封容器から放出されて発泡する。プロペラントの添加量が多過ぎると、混合物は発泡し過ぎ、泡は安定

でなく、すなわち泡は水を除去すると直ぐにまたは除去するに従い壊れる。

本発明の組成物は、泡から水を除去することによつて、連続気泡エラストマーフォームを生成する。泡は、出口弁を有する密封容器から容器内で常圧以上の圧になつている組成物を分取することによつて得られる。混合物の組成は、混合物を密封容器から放出すると、混合物が膨張して泡を形成するようにしたものである。この組成物は、上述のシリコン水中油形エマルジョンと、上記噴射剤と、任意には上述の泡安定剤との混合物から成る。

密封容器は、当業界に周知の一室または二室エアゾール缶であることができる。エアゾール缶の出口弁は、好ましくは「トグル作用」弁として知られている型のものである。一室缶では、缶を反転させて弁が底になるようにした後、弁を開いて、内容物を取り出す。缶中の混合物の粘度は比較的高いので、浸漬チューブを用いていないこの型の弁が好ましい。一室缶を用いる場合には、缶の内

は増粘剤の量によつて調整することができる。更に、上記のような泡安定剤を添加することができる。

一室エアゾール缶では、エマルジョンと泡安定剤との混合物を密封容器に入れて、取り出し弁を所定位置に取り付ける。プロペラントは、エアゾール罐装において周知の装置を用いて、取り出し弁を通してまたはクリンプ加工直前に弁の下に混合物に添加される。次いで、容器を振盪機または類似の装置上に置いて、プロペラントを混合物の残りの中に分散させる。プロペラントは、噴射剤としても役立つ。

二室ピストン型缶では、エマルジョンと泡安定剤との混合物を内側の室に置いて、取り出し弁を所定位置にクリンプ加工する。噴射剤を、取り出し弁を介してまたはクリンプ加工直前の弁の下で混合物に加える。次に、プロペラントを、缶の外側室に入れる。外側室のプロペラントは、このプロペラントの目的が缶から内容物を押し出すことであるので、内側室における噴射剤よりも高圧で

容器は、この場合には噴射剤としても働くプロペラントによつて加えられる圧によつて押し出される。二室ピストン型缶では、組成物は、缶の低圧室のプロペラントによつて押し出される。缶の上部の組成物は、噴射剤として働くプロペラントを含み、常圧に放出されることによつて泡を生成する。幾つかの場合には、噴射剤の型と量を選択して生成した泡の好ましい比率と量を得ることができるので、二室缶が好ましいが、プロペラントを独立に選択して缶内部に好ましい圧を生成させるようにすることができる。一室缶では、噴射剤とプロペラントとは同じであるので、混合物を押し出す缶内の圧と泡を形成する圧との間には関連性がある。

本発明に使用されるエマルジョン(A)は、使用者によつて好ましい型のエラストマーフォームを生成させるための上記のものから選択される。通常は、高粘度を有するエマルジョンは、より安定な泡を生成する。泡の安定性は、上述のようにエマルジョン中に存在する界面活性剤および/または

なければならない。二室缶は、異なる材料を噴射剤およびプロペラントに用いることができるが、一室缶では、これらの機能を果たすのに一材料である必要がある。

混合物を缶中で調整した後、混合物を缶から常圧の空間中に分取することによつて泡を形成させる。混合物は、缶中のプロペラントからの圧によつて取り出し弁を介して缶から押し出される。混合物は液体として弁から出た後、混合物中の噴射剤によつて膨張して泡になる。混合物の粘度が高く且つ選択される噴射剤の蒸気圧が低い場合には、膨張をゆつくりと起こすことができる。特定の混合物の膨張速度は、高蒸気圧の噴射剤を使用してまたはもう一つの噴射剤を使用して、混合物の粘度を低下させることによつて増加させることができる。生成する泡の量は容易に観察され、且つ所望量の泡が存在する時に弁を閉じることができるので、混合物が直ちに泡を形成するように成分を選択するのが、好ましい。泡が更に速く形成される場合には、所望量の発泡体を得るのにどれだけ

の時間弁を開いておくべきか判断することが更に困難である。

組成物は表面上に分散して、自由に発泡させることができ、または例えばクラックまたは罅のような空間に小出しして、クラック中の空間を満たしまたは罅の形状を型取るようにすることができる。泡は、水を除去して連通気泡のエラストマーフォームを生成しながら、発泡体として存在し続ける。

水は泡を周囲条件に暴露することにより泡から除去し、水を蒸発させることができる。水を除去するこの簡単な方法により、組成物を例えばフォームシーラントとして使用して、建物のクラックを埋めることができる。加熱空気に暴露することのような、もう一つの水の除去法を用いることもできる。

(A)と、0.2から2重量部のラウリルアルコールと、(C)とから成り、特許請求の範囲第1項記載の組成物では存在する(D)を含まない本発明の組成物は、シリコンフォームを製造する有用な中間体

ーポンブラックおよび／または上記の伝導性繊維のような他の電気伝導性充填剤を添加することによつて、電気伝導性にし、且つ電気的コネクタまたは圧力スイッチとして用いることができる。

次の例は、説明のためのものであり、特許請求の範囲に適切に記載されている本発明の範囲を限定するものと考えるべきではない。部または百分率として挙げられている量は、重量部または重量%である。

例 1

泡を生成するエアゾール法を用いて、泡を室温で乾燥して、シリコンフォームを製造した。

水を除去することによりエラストマーを形成する水性シリコンエマルションは、陰イオン性乳化重合によつて製造されたヒドロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンの58%ポリマーを有するエマルション100部、15%のシリカを有し且つpHが約10であるコロイドシリカゲル58部、50%のスズ化合物を有するジブチルスズジラウレート、ジエチルアミンおよびアクリル性増粘剤

である安定なエマルションである。かかる組成物は、混合して、上述のようなエアゾール缶中に入れる成分から成る。プロペラント(D)を、次いで加圧下の容器中に導入する。かかる組成物は、連続製造法においても有用である。かかる方法ではこの組成物は制御された速度で混合室中に供給される。プロペラントは、所望な速度で混合室に供給され、泡を生成する正確な比率を与える。次に、この組成物とプロペラントとを、連続的に混合室から取り出して、泡を形成させる。泡を乾燥して、連続的な基材上でシリコンフォームを生成する。

本発明の組成物は、連通気泡エラストマーフォームを生成する。フォームは、エラストマーシリコンポリマーに基づいているので、有機材料を基材とするフォームに比較して、良好な熱安定性および耐候性を有する。フォームは、絶縁体、軽量間隙充填剤および軽量シーラントとして有用である。カーボンブラックおよび白金のような既知の離燃剤を組成物に添加すれば、フォームはより耐火性を増加させることができる。フォームは、カ

のエマルション0.28部から製造された。このエマルション(エマルションA)は、固形物含量が約42重量%であり、pHが約11であり、25°Cでの粘度が約20 Paであり、室温で水をエマルションから除去するとシリコンエラストマーを生成した。

二室エアゾール缶の上方部に、45gのエマルションAと3gの二ナトリウム=N-オクチルデシル=スルホスクシンアメート界面活性剤の35%溶液および4mlの噴射剤としてのイソブタン(比重、0.599)(100部のエマルションA、2.3部の界面活性剤、5.3部の噴射剤)を充填した。缶の下方部に、約15mlの80重量%のイソブタンと20重量%のプロパンとの混合物をプロペラントとして充填した。

缶を振盪して内容物を十分に混合して、弁を開いて内容物を表面上に泡として空けた。泡は、約1時間ゆつくり膨張し続け外部表面に表皮を形成した。泡を、室温で乾燥させた。硬化したフォームは連通気泡であり、約109 kg/cm³の密度を

有した。

例 2

泡安定剤としてラウリルアルコールを含む一連の組成物を調製して、エアゾール缶に入れてフォームの製造を評価した。

160gのエマルションA、9gの例1に使用した界面活性剤、および第1表に示した量のラウリルアルコールを混合してエマルションを製造した。各混合物の粘度を測定して、結果を第1表に示した。次いで、これらのエマルションをそれぞれ一室エアゾール缶に注ぎ入れて、「トグル作用」型の弁を缶にシールした。次に、缶に第1表に示した量のプロペラントを入れた。内容物を十分に攪盪して混合した後、内容物をアルミニウム板上に泡のストリップとして空けて、約24時間乾燥して連通気泡フォームを生成させた。次に、フォームの密度と気泡の大きさを測定して、その結果を第1表に示した。密度は、フォームから小さな立方体を切り取り、秤量し、それらの寸法を測定した後、密度を計算した。表に示された密度は、

例2と同様にして、一連の組成物を混合して、エアゾール容器に入れた。十分に攪拌した後、試料を空けて、乾燥し、例1と同様に評価して、第2表に結果を示した。

ラウリルアルコールは、滑らかで均一な表面を有する均一で小さな気泡を有するフォームを生成させる有用な泡安定剤となる唯一のアルコールであつた。他のアルコールは、粗く不規則な表面を有し、壊れるフォームを生成した。

例 4

泡安定剤としてガラス繊維を用いて、フォームを調製した。43.7gのエマルションAを混合液中で1.3gのガラス繊維と混合して、ガラス繊維をエマルション中に分散させることによつて組成物を調製した(エマルションA、100部；ガラス繊維、3部)ガラス繊維の直径は、2.6から3.8 μ mで、長さは8 μ m以下で、平均して約4 μ mであつた。次に、組成物を二室エアゾール缶の上部に入れて、弁を取り付け、2 μ l(2.7部)のイソブタンを噴射剤として加えた。缶の下部におけ

試料の異なる点で得られた各種値を平均することによつて得られた値である。密度は、平均から約 ± 8 g/m³で変動した。

ラウリルアルコールを含んで製造されたフォームは、ラウリルアルコールを含まないフォームに比較して気泡が小さくて均一であつた。ラウリルアルコールを含むフォームは、ラウリルアルコールを含まないフォームに比較してはるかに柔らかく且つ弾性的であつた。ラウリルアルコールを含むフォームは、乾燥中に完全な膨張状態を保ち、ラウリルアルコールを含まないフォームよりも壊れ難かつた。

例 3

各種アルコールを、泡安定剤として使用するために評価した。

45gのエマルションAと、3gの例1の界面活性剤と、0.2gの第2表に示されたアルコールと、2 μ lのイソブタンプロペラント(エマルションA、100部；界面活性剤、2.3部；アルコール、0.4部；プロペラント、2.7部)を用いて、

るプロペラントは、例1において使用したイソブタンとプロパンとの5 μ lの混合物であつた。

混合した後、内容物を表面上に泡として空けた。泡は、ガラス繊維によつて安定化され、室温での乾燥期間中に壊れなかつた。乾燥後、ガラス繊維で補強された壁を有する連通気泡フォームが生じた。フォームの密度は、約330g/m³であり、気泡は比較的大きかつた。このフォームは、ガラス繊維なしで、泡を安定化させるのにラウリルアルコールを用いて製造した同様なフォームに比較して、強靱であり且つ圧縮性が小さかつた。

ガラス繊維を組成物に添加しなかつたことを除いては、上記と同様にして比較試料を調製した。エアゾール缶から空けると、組成物は泡を生成したが、この泡は安定ではなかつた。泡は、放置時に壊れてしまい、エマルションはフォームとしてよりも平坦なフィルムとして乾燥した。

例 5

フォームを、泡安定剤としてガラス繊維とラウリルアルコールとを用いて調製した。

43.7gのエマルションAを、1.3gの例4のガラス繊維、4.5gのラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤の30重量%水溶液および0.3gのラウリルアルコール(エマルションA、100部；ガラス繊維、3部；ラウリルアルコール、0.7部；界面活性剤、10部)と混合して、組成物を調製した。混合した後、組成物をエアゾール缶に入れて、弁を取り付け、4ml(5.5部)のイソブタンを噴射剤およびプロペラントとして添加した。混合後、内容物を、表面上に泡として空けた。泡は、ガラス繊維とラウリルアルコールとの両方によつて安定化されているので、非常に安定であり、壊れなかつた。噴射剤の濃度は高く且つ泡安定剤が乾燥中その構造を保持するので、この泡は例4におけるよりも大きく膨張した。室温で乾燥することによつて泡から水を除去して得られるフォームの密度は、86kg/m³であつた。

例 6

泡安定剤としてニッケルをコーティングした無鉛繊維を用いて、電気伝導性フォームを調製した。

リルアルコール、0.6部)を混合して、組成物を調製した。混合した後、組成物をエアゾール缶に入れて、弁を取り付け、一室缶に859 kPaの圧で窒素を充填した。

内容物を、泡として表面上に空けた。泡を室温で乾燥して水を除去し、連通気泡フォームを形成させた。このフォームの密度は、112kg/m³で、気泡は小さくて均一であり、その直径は約0.2から0.3mmであつた。

92.2gのエマルションAと、9.8gのラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤と、2.8gのニッケルをコーティングした無鉛繊維と、14.5gのランプブラック(エマルションA、100部；界面活性剤、10.6部；繊維、3部；ランプブラック、16部)を混合して、組成物を調製した。繊維の平均直径は8μmであり、長さは約3mmであつた。組成物をエアゾール缶に入れて、弁を付けた。缶に、3ml(1.9部)のイソブタンを噴射剤およびプロペラントとして充填した。

内容物を混合した後、表面上に泡として空けた。泡を室温で乾燥して、水を除去すると、連通気泡フォームを形成した。フォームの表面抵抗率は、約60Ω/cm²であつた。

例 7

噴射剤およびプロペラントとして窒素を使用して、試料を調製した。

100gのエマルションAと、5gの例2の界面活性剤と、0.6gのラウリルアルコール(エマルションA、100部；界面活性剤、5部；ラウ

組成物	第 1 表	フォーム特性		
		プロペラント	密度	気泡寸法
ラウリルアルコール	g	種類	kg/m ³	mm
なし	10.5	A-31	137	0.15 - 1.5
なし	10.5	A-31	壊れた	
0.3	11.0	A-70	64	0.2 - 0.3
0.9	14.6	A-70	35	0.2 - 0.3
2.1	38.4	A-31	105	0.2 - 0.3
2.1	38.4	A-31	39	0.2 - 0.3


A-31はイソブタンである。

A-71はイソブタンとプロパンとの50/50炭化水素混合物である。

第 2 表

アルコール		密度 kg/m^3	気泡寸法 mm	外観
ラウリル	(C ₁₂)	48	0.2 - 0.3	A
1-プロピル	(C ₃)*	74	0.5 - 2.0	D
オクタール	(C ₈)*	101	0.5 - 2.0	D
デシル	(C ₁₀)*	97	0.5 - 2.0	D
トリデシル	(C ₁₃)*	166	0.5 - 2.0	D
フルフリル	(a)*	72	0.5 - 2.0	D
ベンジル	(b)*	95	0.5 - 2.0	D

(a)は  -CH₂OH

(b)は  -CH₂OH

Aは、壊れていない滑らかな表面であり、
Dは、部分的にまたは完全に壊れている粗い不規則な表面である。
* 比較例